DIE

KUPFERERZE DES DISTRICTES VON AROA, VENEZUELA.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

ALBERT SCHOTTKY

AUS NEISSE.

BRESLAU

DRUCK VON GRASS, BARTH & COMP. (W. FRIEDRICH.)

1877.

SEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN

PROFESSOR D^R. TH. POLECK

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Aroa, zur Provinz Barquisimeto, Venezuela, gehörig, ist ein District (auf den Landkarten fälschlich als Ort angegeben), der im Süden und Osten die Ausläufer der Serrania di San Felipe umfasst und circa sechs deutsche Quadratmeilen gross sein kann, eine zum Theil bergige Landschaft, bewässert durch den Fluss Aroa, der die nicht unbedeutenden nördlichen Vorberge der Serrania di San Felipe durchbricht, aus einer Ebene von Westen kommend und erst in dem engen Thale den Charakter eines wilden Gebirgsbaches annehmend, dessen Lauf beinah parallel mit dem Zuge des Gebirges ist*).

Die Kupfererze des Districtes sind seit langer Zeit bekannt, und in den Bergen findet man überall die Zeichen früherer Industrie; ich habe, ohne die Gegend vollständig durchforschen zu können, in der Richtung von Nordwest nach Südost in einer Linie über die sogenannten Aroa-Minen, nach beiden Seiten von diesen in einer Entfernung der Endpunkte von mindestens $1\frac{1}{4}$ Meile überall Spuren gefunden, dass die Kupfererze früher gefördert wurden, zum Theil von jetzt längst vergessenen Fundorten, zu welchen nicht einmal mehr Wege existiren; auch begegnete ich Ueberresten alter Stein-Gemäuer, die ihrer Bauart nach aus den spanischen Zeiten stammen, und die nicht blos Wohnhäuser gewesen sein können, sondern jedenfalls Hüttenprocessen zur Gewinnung metallischen Kupfers gedient haben müssen.

*) Die englische Handels-Gesellschaft New-Quebrada-Company, London, sandte mich als Chemiker Anfang des Jahres 1869 auf ihre ausgedehnten Besitzungen an der Nordküste Venezuelas, in welcher Stellung ich Gelegenheit hatte, die Minen des Aroa-Districtes zu untersuchen und deren Erze zu sammeln.

In alten statistischen Notizen, die mir in Puerto Cabello zur Verfügung gestellt wurden, fand ich, dass im Jahre 1800 die Ausfuhr von metallischem Kupfer nach Europa 1500 Centner betrug; später wurde das Erz, und zwar das dichte Rothkupfererz, gepocht und vorzugsweise nach England gesandt, 1838 über 70.500 Centner, als der District im Besitze der Bolivar-Mining-Company war.

Nach der Befreiung des Landes von der spanischen Herrschaft, 1816, schenkte die Republik Venezuela als besonderes Zeichen ihrer Anerkennung und Dankbarkeit den Minen-District ihrem ersten Helden Simon Bolivar, der ohne die Mittel zum Betriebe und ohne die nöthige Arbeitskraft die Schätze nicht ausbeuten konnte; in den dreissiger Jahren wurden dort von der englischen Bolivar-Mining-Company Erze gefördert, und eine Zeit lang muss dort reges Leben geherrscht haben, da die Besitzer für gute Wege sorgten und europäische Arbeiter, vorzugsweise Irländer, hinschickten. Nach längerer Pause kam das Land in Besitz der Quebrada-Company, aus der sich die New-Quebrada-Company bildete, in deren Händen es sich jetzt noch befindet, die aber, vorzugsweise aus Mangel an Arbeitern, nur einen schwachen Betrieb unterhält. — Unweit der Minen von Aroa befinden sich die Ueberreste eines kleinen Hochofens, den ein Deutscher, Wolff aus Bayern, im Jahre 1866, leider ohne günstige Resultate zu erreichen, gebaut hatte.

Von den Kupferminen des Districtes sind nur die sogenannten Aroa-Minen, dicht am Flusse Aroa gelegen, in Betrieb, oder richtiger, sie allein werden für eventuellen Betrieb in Stand gehalten; von anderen sind gegenwärtig nur die Cumaragua und Titiara bekannt. beide verfallen, südöstlich von den Aroa-Minen; eine vierte, San Antonio, liegt den Letzteren grade gegenüber, nördlich am linken Ufer des Aroa, ist aber längst verlassen.

Die Aroa-Mine hat drei Stollen, der untere, S$^{a.}$ Catalina, der zugleich der Wasserstollen ist, geht durch primäres Gestein 96 Klafter lang; er führt am Ende in eine grosse Höhle, Yellow-ore-saloon, die durch die bergmännischen Arbeiten geschaffen ist, und die circa 80 Fuss lang, 40 bis

50 Fuss breit und über 30 Fuss hoch ist. Das dort gefundene Erz ist ein gelber Kupferkies mit sehr wenig Gangart; das Lager ist ausserordentlich mächtig; denn man hat die Felsart ausser an der Stelle des Einganges bis jetzt noch nach keiner Richtung hin gefunden. Grosse Haufen gebrochenen Erzes und heruntergestürzter Massen bedecken den Boden, und mächtige, grünlich-weisse Zapfen von schwefelsaurem Eisen hängen von der Decke herab, gebildet durch die Oxydation des Erzes durch Luft und Wasser, die durch die aufliegenden lockeren schiefrigen Erdschichten eindringen. Die Temperatur ist eine sehr hohe, jedenfalls durch die Oxydation der Kiese hervorgerufen, möglicherweise auch zum Theil herrührend von aus grösserer Tiefe in dem leichtleitenden Kupferkiese heraufsteigender Erdwärme*).

Dieser Raum hatte früher eine Oeffnung nach oben, die wahrscheinlich in den darüber liegenden Stollen mündete und zum Theil zur Ventilation diente, zum Theil benutzt wurde, um das dort gebrochene Erz herunter zu werfen. Dieser obere Stollen, S^{a} Barbara, 60 Fuss über S^{a} Catalina, ist jetzt bis auf einen kurzen Anfang verfallen; das vor dem Eingange liegende Erz ist ein sehr reicher Kupferkies mit geringen Mengen von krystallinischem Kupferoxydul, schwarz und sehr dicht.

Von dem unteren Stollen führt ein steiler Weg in eine Höhle von derbem Rothkupfererz, Red-ore-saloon; dieser Raum ist wohl 45 Fuss lang, 25 Fuss breit und 12 Fuss hoch und zeigt eine Anzahl sehr starker Erzpfeiler, die als Stützen stehen gelassen wurden. Man ist dort so wenig wie im Kupferkies, mit Ausnahme des Ausganges, auf das umgebende Gestein gekommen.

---

*) Während das Thal eine mittlere Jahrestemperatur von 23°5 C. (75°3 F.), das Wasser des Aroa 23° C. (73°5 F.) hat, zeigte das Thermometer an vor Luftzug geschützten Stellen in dieser Höhle 38°3 C. (101° F.), eine Brutofen-Temperatur, bei der thatsächlich Hühner aus Eiern sich entwickelten, die 22 Tage dort in einem Siebe hingestellt worden waren.

Den Ausgang bildet ein Luftstollen, Carthew's level, der nur mühsam durch Holzwerk in Stand gehalten werden kann, da er durch ein sehr lockeres Material von zersetztem Gestein führt. Der Ausgang liegt circa 90 Fuss über dem Eingange zum S^a. Catalina-Stollen. — Auf den Yellow-ore-saloon zu hatte man angefangen, einen anderen Stollen, der gegen S^a. Catalina-Stollen einen Winkel von 90° macht, und der 20 Fuss tiefer liegt, zu treiben; er sollte zur Drainage und erfolgreicheren Ventilation dienen. Die Arbeiten waren in dem sehr harten Fels nur sehr langsam vorgeschritten und ruhten bei meiner Anwesenheit seit mehreren Jahren.

Die beiden anderen Minen Titiara und Camaragua liegen südöstlich von der Aroa-Mine, in derselben Richtung, erstere etwa $^1/_3$ Meile, die zweite etwa 1 (deutsche) Meile Fluglinie von der letzteren entfernt.

Die Titiara-Mine hat 2 Stollen; der untere ist ganz verfallen, der obere im Anfang gut erhalten, weiterhin auch verschüttet; sie scheint längere Zeit ausser Betrieb zu sein, da bei meinem Besuche der Weg dahin erst gebahnt werden musste. Von Erz, das in grösseren Haufen dort umherlag, fand ich nur dichtes Rothkupfer-Erz, ganz ähnlich dem der Aroa-Mine, im Aussehn nur etwas unterschieden durch zahlreiche Partikeln eingesprengten metallischen Kupfers; und einige kleine Stückchen dicht-krystallinischen Rothkupfer-Erzes mit viel kohlensaurem Kupfer.

Der Besuch der Cumaragua-Mine gestattete ebenfalls kein Vordringen in den Stollen, von denen eine grössere Anzahl vorhanden gewesen zu sein scheint, nach den Spuren, die trotz vieler Erdstürze und Rutschungen noch vorhanden sind, zu schliessen. Der obere Stollen führt nach einem Klettern über grosse Massen heruntergestürzten Gesteins und lockeren Bodens eine Zeit lang eben fort und theilt sich dann in zwei Arme, die aber beide vollständig verschüttet waren.

Die dort gefundenen Erze waren ebenfalls ein Rothkupfer-Erz, das einzige, das ich von dieser Mine selbst ge-

brochen habe und zwar von zu Tage tretendem Mineral, mit noch unoxydirten Schwefelverbindungen gemischt, und ein sehr schönes, in grossen Blättern krystallisirendes Kupferoxydul, das mit vielem grünem und etwas blauem kohlensauren Kupfer gemengt war. Von diesem Erze fand ich nur einige Stücke. Es hat den Anschein, als ob dies Erz, das ich dicht unter dem Gipfel des Berges fand, nicht tief unter der Oberfläche liege; die Arbeiten am Gestein lassen darauf schliessen, dass man früher versucht hatte, dort Tagebau zu treiben.

Die von mir in Aroa und Tucácas ausgeführten Analysen mussten sich auf eine einfache und nur annähernde Bestimmung des Kupfers beschränken, und wurden ausgeführt durch Lösen der gerösteten Schwefelmetalle oder der natürlichen Rothkupfer-Erze mit Schwefelsäure und Salpetersäure und Fällen des Kupfers durch Eisen. Erst jetzt habe ich Zeit und Gelegenheit gehabt, die Erze einer eingehenden Analyse zu unterziehen, und erlaube mir, die Resultate vorzulegen.

Was die Methode der Untersuchung anlangt, so ist zu erwähnen, dass ich die Erze fein gepulvert zunächst zwei bis fünf Stunden mit rauchender Salpetersäure digerirte und durch nachherigen Zusatz von starker Salzsäure aufschloss; zur Abscheidung der Kieselsäure wurde die Flüssigkeit mit dem ungelösten Rückstande zur Trockne verdampft, und das Trocknen im Wasserbade unter Zusatz von Salzsäure bis zur Verjagung aller Salpetersäure wiederholt; die trockne Masse mit Salzsäure aufgenommen, Kieselsäure und Gangart zusammen bestimmt, die Lösung der Analyse unterworfen. Das Kupfer ist, mit Ausnahme einer Bestimmung, in der es mit Zink reducirt als Kupfer gewogen wurde, als Halbschwefelkupfer, im Wasserstoffstrome geglüht, bestimmt worden; das Eisen durch Fällen der oxydirten Lösung mit essigsaurem Natron; in den wenigen Fällen, in denen Thonerde zugegen war, wurde der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst, ein Theil der Lösung mit Ammon gefällt, in einem anderen Theile das Eisen nach Reduction mit Zink mit $^1/_{10}$ normal Chamäleonlösung gefunden. Das Cobalt, resp.

Zink und Mangan, wurde nach Eindampfen der vom basisch essigsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit als Schwefelmetall gefällt, das Cobalt als schwefelsaures, das Zink als Oxyd, das Mangan als Oxydul-Oxyd gewogen. — Das Calciumoxyd wurde durch Titriren des oxalsauren Calcium mit $^1/_{10}$ resp. $^1/_{100}$ normal, auf Oxalsäure gestellte, Kaliumpermanganatlösung bestimmt; die Magnesia als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

Bei dem Aroa-Rothkupfererz wurde die Gangart untersucht, das Erz mit concentrirter Salpetersäure aufgeschlossen; der Rückstand sowohl als die Lösung analysirt. Bei vorhergehenden Versuchen hatte sich gezeigt, dass alles Kupfer mit Salpetersäure in Lösung ging, das Eisenoxyd aber nicht vollständig, und Salpetersäure zum Aufschliessen deswegen gewählt, weil eine grössere Quantität Rückstand für die Analyse wünschenswerth war. Nach der Differenz der Eisenoxydmengen, die in einer mit Königswasser bewirkten Auflösung und andererseits in der Salpetersäure-Lösung desselben Erzes gefunden wurden, wurde die procentische Zusammensetzung des Rückstandes umgerechnet.

Das hygroskopische Wasser wurde durch Trocknen bei 100° bestimmt; das getrocknete Pulver war meist so hygroskopisch, dass es sich nicht empfahl, solches zur Analyse zu verwenden, sondern zur Aufschliessung wie auch zu den Bestimmungen des Gehaltes an gebundenem Wasser wurde das fein geriebene Erz genommen, ohne es zu trocknen. — Das Gesammt-Wasser wurde bei den geschwefelten Erzen bestimmt durch Verbrennen mit einem grossen Ueberschuss von chromsaurem Blei im langsamen Strome trockner Luft, und Fixiren des Wassers in einem Chlorcalciumrohre; bei den rein oxydischen Erzen genügte das Glühen im Luftstrome ohne Zusatz von Bleichromat.

Der Schwefel wurde als schwefelsaures Baryum bestimmt in der durch Königswasser bewirkten Lösung, unter eventueller Hinzu-Addirung des Glühverlustes des bei 100° getrockneten Rückstandes von Gangart und Kieselsäure: in einigen Fällen wurden Control-Analysen angestellt durch Schmelzen des Erzes mit Kaliumchlorat und Natriumcar-

bonat. Der Gehalt an Sulfaten in den oxydirten Erzen wurde in der Salzsäurelösung ermittelt; überdies wurde zur Controle das Erz mit Kaliumchlorat und Natriumcarbonat geschmolzen. In dem Rothkupfererz der Cumaragua-Mine, in welchem neben Sulfat auch Kupferkies vorhanden ist, wurden so die Mengen der Schwefelsäure und des Schwefels gefunden, während bei den übrigen Rothkupfererzen die Uebereinstimmung beider Schwefelsäurebestimmungen die Abwesenheit von Sulfiden ergab.

Arsen enthielten die Erze sämmtlich, keines indessen in bestimmbarer Menge. Von den Schwefelkiesen wurden je 5 Gramm, von den Oxyden je 10 Gramm mit rauchender Salpetersäure, dann mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, nach Verjagen der Schwefelsäure wurde der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit heissem Schwefelnatrium behandelt, das Filtrat angesäuert, der gefällte Schwefel entweder mit Kali gelöst und durch Einleiten von Chlor oxydirt, oder — nach Bunsen — mit schwefliger Säure und schwefligsaurem Kalium gekocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit rauchender Salpetersäure und etwas chlorsaurem Kalium oxydirt. Aus den nach beiden Methoden dargestellten Flüssigkeiten wurden nur unwägbare Quantitäten von arsensaurem Ammon-Magnesium erhalten. Der beim Kochen mit schwefliger Säure und schwefligsaurem Kalium zurückbleibende Schwefel enthielt weder Antimon noch Zinn.

Die Bestimmung der Oxyde und Oxydule wurde in der Art ausgeführt, dass die fein gepulverten Erze 1 ½ bis 3 Stunden mit verdünnter Salzsäure im starken Kohlensäurestrom digerirt, zuletzt bis zum Kochen erwärmt wurden; bei den geschwefelten Erzen wurde eine Vorlage mit Kalilösung angebracht und diese nach Beendigung des Kochens auf Schwefelkalium geprüft, event. die gebildete Schwefelverbindung nach Oxydation durch Chlor als Baryumsulfat bestimmt. — Die Erzlösung wurde mit ausgekochtem luftfreien Wasser verdünnt, in einem bestimmten Theile die in Lösung gegangenen Mengen von Kupfer und Eisen bestimmt,

in einem anderen Theile die zur Oxydation der Chlorüre nöthige Menge Sauerstoff mit $^1/_{10}$ normal Kaliumpermanganatlösung gemessen. Bei den Rothkupfererzen wurde das Eisen nur einmal bestimmt, das Kupfer zur Controle in jedem einzelnen Falle.

Die Verrechnung des der verbrauchten Chamäleonlösung entsprechenden Sauerstoffs erfolgte, wenn Kupfer in Lösung gegangen war, zu Kupferoxydul, der Rest zu Eisenoxydul, die Differenz des gefundenen Eisens zu Eisenoxyd, oder, wie bei den Roth-Kupfererzen ganz auf Kupferoxydul, der Rest des Kupfers auf Kupferoxyd, während das Eisen als Eisenoxyd vorhanden betrachtet wurde. Es wurde bei dieser Verrechnung von der Annahme der geringeren Oxydirbarkeit des Kupfers dem Eisen gegenüber ausgegangen. — In der Salzsäurelösung befand sich übrigens Eisenchlorid neben Kupferchlorür; es findet also nicht unter allen Umständen eine so glatte Umsetzung von Kupferchlorür und Eisenchlorid zu Kupferchlorid und Eisenchlorür statt, wie Schwarz (Ann. d. Ch. Ph. 84.84, nach Fresenius' quant. Analyse 6. Aufl. 339/40) angiebt; seine Methode der Kupferbestimmung mittelst Chamäleonlösung wird allerdings dadurch nicht alterirt.

Die Kohlensäure wurde mit dem Geissler'schen Apparate bestimmt; das specifische Gewicht des gepulverten Erzes mit Hilfe des Picnometers.

Bei den Kupferkiesen wurde der Gewichtsverlust, den sie durch Glühen im Wasserstoffstrome erlitten, ermittelt; überdies in Berücksichtigung der nicht unbedeutenden Mengen vorhandener Oxyde des Kupfers und Eisens, auch die Mengen Schwefel, die die im Wasserstoffstrome stark geglühten Erze wieder zu binden vermochten.

In den folgenden Zahlen sind die direct gefundenen Resultate, nach Abzug der Filteraschen, die procentische Zusammensetzung der Erze ohne Berechnung des Sauerstoffs auf Oxydule, und die Zusammensetzung mit dieser Berechnung und auf Trockensubstanz bezogen, gegeben.

Gelber Kupferkies. Aroa-Mine, Sa. Catalina.

Das Erz ist derb, zeigt unter der Loupe keine deutliche Krystallisation, ist hell messinggelb bis goldgelb, auf älteren Bruchstellen bunt angelaufen, mit schwachen Quarzadern spärlich durchsetzt; spröde, Pulver schwarz.

Giebt beim Erhitzen im Glaskügelchen schweflige Säure und Sublimat von Schwefel, färbt, mit Salzsäure befeuchtet, die Flamme erst blau, dann grün, giebt im Kohlegrübchen leicht schmelzend nicht magnetische Kugel, die nach dem Erstarren aussen grau, innen schwarz ist; nach Abbrennen des Schwefels mit Soda Kupferkorn.

Specifisches Gewicht 4.0768.

1. Probe.

Wasser . .	4.6815	verl.	0.0173	0.369	%
Kohlensäure	1.1814	„	0.0395	3.343	„
Gangart und Kieselsäure	5.0032	gab.	Glüh-Rückstand 0.0202 .	0.403	„
Schwefel . .	0.50032	„	$BaSO_4$ 1.3168 = 263.191 %	36.146	„
Kupfer . .	0.98555	„	Cu 0.1822	18.487	„
Eisen . . .	1.00064	„	Fe_2O_3 0.5288 = 52.846 %	36.992	„
Cobalt . .	1.00064	„	$CoSO_4$ 0.0136 = 1.359 „	0.517	„
Kalk . . .	1.00064	„	C_2CaO_4, titrirt mit $^1/_{10}$ Ch.l. 3.6 cc, 100 bed. 359 cc	1.005	„
Magnesia . .	1.00064	„	$Mg_2P_2O_7$ 0.0248 = 2.478 %	0.893	„
Manganoxydul-Oxyd Zink-Oxyd	unwägbar.				

Sauerstoff zur Oxydation der Oxydule nöthig:
0.9216 mit 40 cc sehr verdünnter Schwefelsäure, zu 250 cc 100 cc bed. 4.05 cc $^1/_{10}$ n. Ch.-Lös.; 100 Erz bed. 1098.6 cc . . . . . 0.879 Sauerstoff im Filtrat kein Kupfer, sehr schwache Reaction auf Eisenoxyd; in der Vorlage kein Schwefelkalium.
Eisen . 100 cc gaben 0.0332 Fe_2O_3, 100 Erz g. 9.007 . 6.305 %.

2. Probe.

Wasser . . 1.1411 verl. 0.0048 . . . . . 0.421 %
Kohlensäure 0.8468 „ 0.0243 . . . . . 2.869 „
Gangart u. Kiesels. 2.5543 gab. Gl.-Rückstand 0.0152 0.595 „
der bei 100° getrocknete Rückstand hatte Glüh-Verlust 0.0043 = 0.168 % Schwefel.
Schwefel: Lösung 2.5543 : 300 cc; 50 cc gab. $BaSO_4$ 1.1031; 100 Erz geb. 259.115 = Schwefel 35.587;
dazu obige 0.168 . . . . . 35.755 „
Kupfer 150 cc geb. Cu_2S 0.3046; 100 Erz g. 23.850 19.034 „
Eisen 150 „ „ Fe_2O_3 0.6623; „ „ „ 51.854 36.298 „
Cobalt 75 „ „ $CoSO_4$ 0.0082; „ „ „ 1.284 0.488 „
Kalk . 75 „ „ C_2CaO_4, titr. m. $^1/_{10}$ Ch. l. 2.6 cc; 100 Erz bed. 407 cc. . . . 1.140 „
Magnesia 75 „ „ $Mg_2P_2O_7$ 0.0156; 100 Erz g. 2.442 0.880 „
Manganoxydul-Oxyd und Zinkoxyd unwägbar.

Sauerstoff zur Oxydation der Oxydule:
1.1593 mit 4 cc Salzsäure und 20 cc Wasser zu 250 cc. 100 cc bed. Ch.-Lösung $^1/_{10}$ n. 6.65 cc; 100 Erz bed. 1434 cc . . . . . 1.147 Sauerstoff

Eisen: 100 cc g. Fe_2O_3 0.0523; 100 Erz g. 11.278 7.895 Eisen.

in Vorlage Spur von Schwefelkalium; in Lösung kein Kupfer.

(Zur Bestimmung des Schwefels wurde der Inhalt der Vorlage durch Einleiten von Chlor oxydirt, zu 200 cc verdünnt; 75 cc gab. $BaSO_4$ 0.0057; 100 Erz gab. 1.311 = 0.180 Schwefel.)

In Trockensubstanz, berechnet:

	Probe 1.	Probe 2.
Gangart u. Kieselsäure	0.404 %	0.597 %
Kohlensäure	3.355 „	2.881 „
Schwefelcobalt . . .	0.799 „	0.755 „
Kalk	1.009 „	1.144 „
Magnesia	0.896 „	0.884 „
Eisenoxydul	7.940 „	10.192 „
Eisenoxyd	0.218 „	—
Eisen	30.801 „	28.522 „
Kupfer	18.556 „	19.114 „
Schwefel	35.999 „	35.640 „
	99.977 %	99.729 %

Probe 2 verlor im Wasserstoffstrome in stärkster Glühhitze 17.137 %; mit überschüssigem Schwefel im Wasserstoffstrome nochmals geglüht wurden wieder aufgenommen 2.835 %.

Die Mengen Schwefel, Kupfer und Eisen, soweit letzteres nicht oxydirt vorhanden ist, entsprechen auf 100 gerechnet den Verhältnissen:

	1.	2.
Kupfer . .	21.74	22.95
Eisen . . .	36.08	34.25
Schwefel . .	42.17	42.80

nach Atomzahlen den Formeln:

Probe 1: Fe_2CuS_4 (R_3S_4, Cu : Fe = 1 : 2) =

$$FeS_2 + 2\left(\begin{matrix}1/2 & Cu\\ 1/2 & Fe\end{matrix}\right\} S) = FeS + CuS + FeS_2.$$

Probe 2: $Fe_5Cu_3S_{10}$ (R_4S_5, Cu : Fe = 3 : 5) =

$$2\,FeS_2 + 6\left(\begin{matrix}1/2 & Cu\\ 1/2 & Fe\end{matrix}\right\} S) = 3\,FeS + 3\,CuS + 2\,FeS_2.$$

Es ist also dieses Erz Kupferkies gemischt mit Eisenkies.

Schwarzer Kupferkies, Aroa-Mine, Sa. Barbara.

Schweres, schwarzes, compactes Erz, das sehr selten grosse Poren zeigt; auf der Aussenseite und an älteren Bruchflächen mit schwachem grünlichen und stärkerem rothfarbenen Anflug; auf den Bruchflächen meist schwarz, manchmal messinggelb, wie der gelbe Kupferkies; ohne Krystallisation; manchmal rothe Stellen von Kupferoxydul zeigend.

Giebt im Glaskügelchen erhitzt schweflige Säure und Anflug von Schwefel, färbt mit Salzsäure befeuchtet die Flamme innen blau, aussen schön grün; giebt im Kohlengrübchen vor dem Löthrohr eine aufgeblähte, glänzende, grauschwarze, schwach magnetische Masse, die sich nicht zusammenschmelzen lässt und Kupferkorn enthält, das sich leichter mit Soda erbläst.

Specifisches Gewicht 4.4645.

1. Probe.

Hygroskop. Wasser . 1.2902 verl. 0.0021 . . . . 0.162 %
Gesammt-Wasser . . 3.5890 gab. mit $PbCrO_4$ verbr. 0.0666 = 1.855 %
Gebund. Wasser . . . 1.855 — 0.162 . . . . . 1.693 „
Gangart u. Kieselsäure 5.0014 gab. Gl.-Rückstand 0.0421 . . . . . 0.841 „
verbrennlich 0.0005 = 0.009 % S.
Schwefel . 0.50014 gab. $BaSO_4$ 0.9371 = 187.367 % = 25.733 % S, dazu obige 0.009 25.742 „
Kupfer . . 1.00028 gab. Cu_2S 0.4858 = 48.566 % 38.779 „
Eisen . . . 1.00028 „ Fe_2O_3 0.3753 = 37.519 „ 26.263 „
Cobalt . . 1.7796 „ $CoSO_4$ 0.0051 = 0.286 „ 0.109 „
Kalk . . . 0.8818 „ C_2CaO_4, titr. m. $^1/_{10}$ Ch.-L. 1.85 cc, 100 Erz bed. 209.8 cc 0.587 „
Magnesia . . 1.7796 gab. $Mg_2P_2O_7$ 0.0075 = 0.421 % 0.152 „

Sauerstoff zur Oxydation der Oxydule:
1.3574 mit 20 cc Salzsäure (10 %) zu 250 cc
50 cc bed. $^1/_{10}$ n. Ch.-Lösung 4.75 cc; 100 Erz bed. 1749 cc . . . . . 1.399 Sauerstoff
Kupfer 100 cc g. Cu_2S 0.0618; 100 Erz g. 11,374 9.082 Cu
Eisen „ „ „ Fe_2O_3 0.0845; „ „ „ 15.559 10.981 Fe
In der Vorlage keine Schwefel-Verbindung.

2. Probe.

Hygroskop. Wasser . . 1.2507 verl. 0.0020 . . . 0.159 %
Gesammt-Wasser . . . 3.1332 gab. 0.0580 . 1.851 %
Gebund. Wasser . . . 1.851 — 0.159 . . . . . 1.692 „
Gangart u. Kieselsäure 2.6103 g. Gl.-Rückstd. 0.0197 0.754 „
„ „ Glühverlust des Rückstds. 0.0005 = 0.019 S
Lösung . 2.6103 : 300 cc
Schwefel 50 cc gab. $BaSO_4$ 0.8405 = 193.196 % = 26.533 S
dazu obige . . . 0.019 „ 26.552 „
Kupfer 150 cc gab. Cu_2S 0.6269 = 48.032 % . . 38.353 „
Eisen . 150 „ „ Fe_2O_3 0.4909 = 37.612 „ . . 26.328 „
Cobalt 150 „ „ $CoSO_4$ 0.0099 = 0.758 „ . . 0.288 „

Kalk . . 150 cc gab. C_2CaO_4, titr. m. $^1/_{10}$ Ch.-L. 2.3 cc; 100 Erz bed. 176.2 cc 0.493 %

Magnesia 150 „ „ $Mg_2P_2O_7$ 0.0087 = 0.666 % . . . . . 0.240 „

Sauerstoff zur Oxydation der Oxydule:

1.1067 : 250 cc

50 cc bed. 5.3 cc $^1/_{10}$ n. Ch.-L., 100 Erz bed. 2394.5 cc . . . . . 1.9156 Sauerstoff

Kupfer 100 cc gab. Cu_2S 0.0318, 100 Erz g. 7.183 . . . . . 5.735

Eisen 100 cc gab. Fe_2O_3 0.0794, 100 Erz g. 17.936 . . . . . 12.555

In der Vorlage keine Schwefel-Verbindung.

In Trockensubstanz, berechnet

	Probe 1.	Probe 2.
Gebunden. Wasser	1.695	1.695
Gangart u. Kieselsäure . .	0.842	0.755
Schwefelcobalt	0.168	0.445
Kalk	0.588	0.494
Magnesia	0.152	0.240
Eisenoxydul	2.217	10.745
Eisenoxyd	13.119	6.026
Kupferoxydul	10.308	6.468
Kupfer	29.744	32.670
Eisen	15.396	13.795
Schwefel	25.724	26.438
	99.953	99.771

Probe 2 verlor beim Glühen im Wasserstoffstrome 11.245 % und nahm mit überschüssigem Schwefel im Wasserstoffstrome nochmals geglüht wieder auf 2.799 %.

Die für einander als Kupferkies disponiblen Mengen Kupfer, Eisen und Schwefel geben auf 100 gerechnet:

	Probe 1.	Probe 2.
Kupfer . .	41.97	44.81
Eisen . . .	21.72	18.92
Schwefel . .	36.30	36.27

und nach Atomzahlen die Formeln:

Probe 1: $Fe_3Cu_5S_8$ (RS, Cu : Fe = 5 : 3) = CuS + $3\left(\begin{matrix}\frac{1}{2}\ \mathrm{Cu}\\ \frac{1}{2}\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}) = 5\ \mathrm{CuS} + 3\ \mathrm{FeS}$.

Probe 2: $FeCu_2S_3$ (RS, Cu : Fe = 2 : 1) = CuS + $2\left(\begin{matrix}\frac{1}{2}\ \mathrm{Cu}\\ \frac{1}{2}\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}) = 2\ \mathrm{CuS} + \mathrm{FeS}$.

Das Erz unterscheidet sich demnach von dem gewöhnlichen Kupferkiese durch einen Mehrgehalt an Schwefelkupfer.

Roth-Kupfererz, Aroa-Mine.

Derb, von dunkelrothbrauner Farbe, stark durchsetzt mit Gängen von grünem kohlensaurem Kupfer, das häufig, namentlich in Poren frischer Bruchstellen in langen Nadeln oder strahligen Büscheln schön krystallisirt erscheint, mit einzelnen Stellen von krystallinischem Kupferoxydul; auf dem Bruche häufig mit Anflug von Eisenoxyd, sehr selten mit kleinen Krystallen metallischen Kupfers; spröde, Pulver dunkelgraubraun; färbt mit Salzsäure befeuchtet die Flamme vorzugsweise grün, innen wenig blau; giebt im Glaskügelchen erhitzt Wasser- und Kohlensäure; im Kohlegrübchen vor dem Löthrohr coaksähnliche aufgeblähte Masse, die schwach magnetisch ist und auch ohne vorherigen Zusatz von Soda Kupferkorn enthält.

Specif. Gew. 3.8800.

1. Probe.

Hygroskop.		
Wasser . .	1.5821 verl. 0.0184	1.163 %
Gebund.		
Wasser . .	3.8512 (bei 100° getr.) gab. 0.2425	6.296 „
Gangart und		
Kiesels. . .	5.0044 g. Glüh-Rückstd. 0.3241	6.476 „
Kohlensäure .	1.3074 verl. 0.0339	2.593 „
Schwefelsäure	0.7744 g. $BaSO_4$ 0.0187 = 2.414 %	0.828 „
Lösung 5.0044 : 500 cc.		

Kupfer . 200 cc gab. Cu_2S 0.6628 = 33.110 % 26.438 %
Eisenoxyd „ „ „ Fe_2O_3 1.0104 . . . . 50.475 „
Kalk . . „ „ „ C_2CaO_4 titr. mit Ch.-L. $^1/_{10}$ n. 1.7 cc 100 Erz bed. 84.9 cc . . . . 0.238 „
Magnesia . „ „ „ $Mg_2P_2O_7$ 0.0363 = 1.813 % 0.653 „

Sauerstoff zur Oxydation des Kupferoxydul's:
2.5914 : 300 cc.
50 cc bed. Ch.-Lös. $^1/_{10}$ n. 11.65; 100 Erz bed. 2697 . . . . . 2.1576 Sauerstoff
Kupfer 150 cc gab. Cu_2S 0.4241; 100 Erz g. 32.731 . . . . . 26.135

2. Probe (mit Königswasser).

Hygroskop. Wasser . 1.1697 verl. 0.0078 . . . 0.667 %
Gesammt. Wasser . 5.3464 gab. 0.4321 . . . 8.082 „
Gebundenes Wasser . 8.082 — 0.667 . . . . 7.415 „
Gangart u. Kieselsäure 3.0058 g. Gl.-Rückst. 0.1418 4.717 „
Kohlensäure . . . 1.1176 verl. 0.0354 . . . 3.167 „
Lösung 3.0058 : 300 cc.
Schwefelsäure 100 cc gab. $BaSO_4$ 0.0441 = 4.401 % 1.511 „
Kupfer . . „ „ „ Cu_2S 0.3715 = 37.078 „ 29.606 „
Eisenoxyd . „ „ „ Fe_2O_3 0.4566 . . . . 45.572 „
Kalk . . . „ „ „ C_2CaO_4, titr. mit $^1/_{10}$ n. Ch.-Lösung 1.35 cc 100 Erz bed. 134.7 . . 0.377 „
Magnesia . . „ „ „ $Mg_2P_2O_7$ 0.0346 = 3.453 % . . . . . 1.244 „
Chlor 2.6563 gab. AgCl unwägbar.
Schwefelsäure, Controle: 1.0025 mit $KClO_3$ u. Na_2CO_3 geschmolzen g. $BaSO_4$ 0.0438 = 4.369 % = 1.500 % SO_3.

Sauerstoff zur Oxydation des Kupferoxyduls:
2.1750 : 300 cc.
50 cc bed. 10.15 cc $^1/_{10}$ n. Ch.-Lösung; 100 Erz bed. 2800 . . . . . 2.240 Sauerstoff
Kupfer . . 150 cc gab. Cu_2S 0.4016 = 36.928 % 29.478
Eisenoxyd . 150 cc gab. Fe_2O_3 0.4969 . 45.691

2. Probe (Salpetersäure-Lösung).

Gangart u. Kieselsäure 20 gr. gab. 4.4482 . . 22.241 %
Lösung 20.0000 : 500 cc.
Kupfer . . 50 cc gab. Cu_2S 0.7387 = 36.935 % 29.482 „
Eisenoxyd . „ „ „ Fe_2O_3 0.5601 = . . . 28.005 „
Kalk . . . „ „ „ C_2CaO_4, titr. m. $^1/_{10}$ n. Ch.-L. 1.8 cc; 100 Erz bed. 90 cc . . . . 0.252 „
Magnesia . „ „ „ $Mg_2P_2O_7$ 0.0912 = 4.560 % 1.634 „

In Trockensubstanz, berechnet.

	Probe 1.	Probe 2. Königswasserlösung.	Probe 2. Salpetersäurelösung.
Gebund. Wasser .	6.370	7.465	7.465
Gangart u. Kiesels.	6.552	4.748	22.374
Kohlensäure . . .	2.624	3.188	3.188
Schwefelsäure . .	0.838	1.521	1.521
Eisenoxyd . . .	51.070	45.879	28.194
Kupferoxydul . .	19.483	20,126	20.126
Kupferoxyd . . .	11.834	14.946	14.802
Kalk	0.241	0.379	0.254
Magnesia	0.661	1.252	1.654
	99.673	99.504	99.578

Wie bereits oben erwähnt, wurde die Aufschliessung der Probe 2 mit Salpetersäure vorgenommen, um eine genügende Menge des Rückstandes für die Analyse zu gewinnen.

Aus einem Theile desselben wurde zunächst die in kochender Natriumcarbonatlösung lösliche Kieselsäure ausgezogen und bestimmt; der Rückstand mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, die Schmelze in üblicher Weise analysirt. — Ein anderer Theil des Rückstandes wurde zur Bestimmung der Alcalien mit der $6^1/_2$fachen Menge Fluorammon aufgeschlossen (nach Mitscherlich).

Roth-Kupfererz, Aroa-Mine, Gangart.

Lösliche Kieselsäure 1.0006 gab. 0.0506 . . . 5.056 %
Unlösliche „ „ „ 0.1290 . . . 12.892 „
Lösung 1.0006 : 300 cc.

Thonerde u. Eisenoxyd	200 cc = 0.667 Subst. g. 0.5316 = 79.700 %.	
Eisenoxyd .	25 cc reducirt mit Zn., zu 100 cc 50 cc erford. $^1/_{10}$ n. Ch.-L. 4.15 cc; 1.0006 erf. 99.6 = Fe_2O_3 0.7968 = Fe_2O_3 79.632 %; daher Thonerde 0.068	79.700 %
Kalk . . .	0.667 gab. C_2CaO_4, titr. mit $^1/_{10}$ Ch.-Lös. 1.35 cc; 100 bed. 202.4 cc .	0.567 „
Magnesia .	0.667 gab. $Mg_2P_2O_7$ 0.0264 = 3.958 %	1.426 „
Alcalien . .	1.0042 m. Fluorammon aufgeschloss. gaben Chloralcalien 0.0082 = 0.816 %	
Kali . . .	1.0042 gab. K_2PtCl_6 0.0085 = 0.846 % = KCl 0.258 „ = Kali	0.163 „
Natron . .	bleibt für NaCl 0.558 „ = Natr.	0.296 „

Um die Zusammensetzung des in Königswasser unlöslichen Rückstandes zu berechnen, wurden die Mengen des durch Königswasser und des durch Salpetersäure gelösten Eisenoxyds verglichen; die Differenz (45.879 — 28.194 = 17.685) musste als Eisenoxyd im Rückstande von der Salpetersäurelösung zu viel sein und wurde von dem Gesammt-Rückstande (22.374) abgezogen, dadurch die Menge Eisenoxyd gefunden, die dem in Königswasser unlöslichen Rückstande angehört.

Zusammensetzung des Rückstandes

	von Salpetersäurelösung gefunden	von Königswasserlösung berechnet		
Lösliche Kiesels.	5.056 %	5.056	20.152 %	
Unlösliche „	12.892 „	12.892	51.385	
Eisenoxyd (mit Al_2O_3 0.068)	79.700 „	4.689	18.689	(dav. Al_2O_3 0.271)
Kalk	0.567 „	0.567	2.259	
Magnesia . .	1.426 „	1.426	5.685	
Kali	0.163 „	0.163	0.650	
Natron . . .	0.296 „	0.296	1.180	
	100.100	25.089	100.00	

Es wurde der Versuch gemacht, aus den Analysen der Gangart und der Erzlösung die Verbindungs-Gewichts-Verhältnisse von Kieselsäure, Kohlensäure, gebundenem Wasser, Kupferoxyd und Eisenoxyd zu berechnen.

In der Gangart sind enthalten 20.152 % lösliche Kieselsäure, Gangart im Erz 4.748; es sind also im Erz

100 : 20.152 = 4.748 : 0.95 % lösliche Kieselsäure.

Im Erz sind enthalten gebundenes Wasser 7.465 % davon im Rückstande:

3.0058 g. Rckstd. bei 100° getr.
0.1546 = 5.143 % = 5.177 % in Trockensubst.
„ „ Glüh-Rckstd. 0.1418 4.748 „
im Rückstande geb. W. 0.429 „
Der Königswasserlösung gehört
also gebund. Wasser an 7.036 „

und demnach sind zu verrechnen:

		nach Verbindungs-Verhältnissen berechnet	
Gebundenes Wasser	7.465	77.64	77
Kieselsäure	0.950	3.16	3
Kohlensäure	3.188	14.40	14
Kupferoxyd	14.802	37.02	37
Eisenoxyd	45.879	56.96	57

Das grüne Kupfercarbonat des Erzes hat nach der später folgenden Analyse die Zusammensetzung des Malachits: $CuCO_3 Cu(HO)_2$; bei Berechnung der Kohlensäure auf diese Verbindung ist also zunächst vorhanden:

14 $CuCO_3 . Cu(HO)_2$ . . . . . 28 CuO 14 H_2O 14 CO_2

verrechnet man die Kieselsäure auf Kupfersilicat und den Rest des Kupferoxydes auf Oxydhydrat, so ergiebt sich:

3 $CuSiO_3$. 6 $Cu(HO)_2$ =
3 ($Cu SiO_3$. 2 $Cu(HO)_2$) . . . 9 „ 6 „ 3 SiO_2

also ein Silicat, wie es häufig den Malachit begleitet.

Nach dieser Unterbringung der Kieselsäure, Kohlensäure und des Kupferoxydes bleiben demnach noch . . 57 „ . . . . . 57 Fe_2O_3

wie oben 37 CuO 77 H_2 O14 CO_2 3 SiO_2 57 Fe_2O_3

57 Fe_2O_3 u. 57 H_2O, also ein Eisenoxydhydrat, der Formel $Fe_2O_3 . H_2O$ entsprechend, das als natürlich im Pyrrhosiderit vorkommend angenommen wird.

In dem Erze sind demnach enthalten Kupferoxydul, basisches Kupfercarbonat ($CuCO_3 . Cu(HO)_2$), basisches Kupfersilicat ($CuSiO_3 . 2\ Cu(HO)_2$) und Eisenoxydhydrat ($Fe_2O_3 . H_2O$).

Roth-Kupfererz, Titiara-Mine,

dem Aroa-Rothkupfererz sehr ähnlich, nur das Vorkommen von krystallinischem Kupferoxydul und metallischem Kupfer häufiger; Verhalten in der Flamme, im Glaskügelchen und im Kohlegrübchen wie bei Aroa-Erz.

Specifisches Gewicht 3.6142.

Hygroskop. Wasser . 1.8868 verl. 0.0432 . . . . 2.289 %
Gesammt-Wasser . . 3.8529 gab. 0.4166 = 10.889 %
Gebunden. Wasser . 10.889 — 2.289 . . . . . 8.600 „
Gangart u. Kieselsäure 3.0160 g. Gl.-Rückstd. 0.2186 7.248 „
Kohlensäure . . . 0.6624 verl. 0.0238 . . . . . 3.593 „
Lösung . . 3.0160 : 300 cc
Kupfer . 100 cc g. Cu_2S 0.2976 = 29.603 % . . 23.638 „
Eisenoxyd 100 cc g. Niederschl., in Schwefelsäure gelöst zu 200 cc; 100 cc = 0.50265 gab. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 0.2457 = 48.880 %
50 cc mit Zink reducirt, zu 300 cc, davon 50 cc bed. $^1/_{10}$ n. Ch.-Lös. 2.4 cc; 100 Erz bed. 5729 cc . . . . . 45.832 „
Thonerde . . 48.880 — 45.832 . . . . . 3.048 „
Kalk 100 cc g. C_2CaO_4, titr. m. $^1/_{10}$ n. Ch.-L. 1.2 cc
100 Erz bed. 119.34 . . . . . 0.334 „
Magnesia 100 cc g. $Mg_2P_2O_7$ 0.0085 = 0.845 % . 0.305 „
Schwefelsäure 100 cc g. $BaSO_4$ 0.0074 = 0.736 „ . 0.245 „

Sauerstoff zur Oxydation des Kupferoxyduls:
1.3351 : 300 cc; 25 cc bed. 1.75 cc $^1/_{10}$ Ch.-Lös., 100 Erz bed. 1572 . . . . . 1.2576 Sauerstoff
Kupfer 150 cc gab. Cu_2S 0.1962; 100 Erz
geben 29.393 . . . . . 23.470

Die Differenz der beiden Kupferbestimmungen kann als metallisches Kupfer betrachtet werden, das demnach 0.168 % beträgt.

Es wurden ferner 1.4470 Erz mit Salzsäure gelöst, der Rückstand nach dem Auswaschen mit Salpetersäure behandelt, und das durch letztere in Lösung gebrachte Kupfer bestimmt.

1.4470 gab. Cu_2S 0.0071 = 0.490 % = metall. Kupfer 0.391 %.

Die quantitative Bestimmung des metallischen Kupfers ist nicht sicher, da das weiche Metall beim Feinreiben des Erzes sich platt drückt und ein absolut gleichmässiges Vertheilen dieser kleinen Partikelchen sich nicht ermöglichen lässt.

Nach dem bedeutenden Gehalt an Glüh-Rückstand zu schliessen, scheint ein grosser Theil des Kupfers als Silicat vorhanden zu sein.

In Trockensubstanz, berechnet.	
Gebundenes Wasser	8.802
Gangart und Kieselsäure . . .	7.418
Kohlensäure	3.677
Schwefelsäure	0.251
Kupfer metallisch	0.172
Kupferoxydul	11.487
Kupferoxyd	17.308
Eisenoxyd	46.908
Tonerde	3.121
Kalk	0.342
Magnesia	0.312
	99.798

Roth-Kupfererz, Cumaragua-Mine,

zu Tage tretendes Erz.

Dem Aussehen nach von den vorherbeschriebenen Roth-Kupfererzen unterschieden durch zahlreiche eingesprengte blättrige Theile von Kupferkies von meist hochgoldgelber Farbe, bisweilen bunt, und durch das dichtere Gefüge, das auf dem Bruche Poren nicht erkennen lässt; metallisches Kupfer nicht bemerkt.

Färbt mit Salzsäure befeuchtet die Flamme wie die vorhergehenden, giebt im Glaskügelchen erhitzt Wasser und Kohlensäure, dann schweflige Säure und sehr geringen Anflug von Schwefel; im Kohlegrübchen nicht schmelzend, sondern porösen, dunkelgrauen, glänzenden, magnetischen Rückstand gebend, der viel Kupferkorn enthält; geringen, heiss gelben, erkaltet weissen Anflug.

Specifisches Gewicht 3.6993.

Hygroskop. Wasser . 1.1757 verl. 0.0283 . . . 2.407 %
Gesammt-Wasser . . 2.2163 gab. 0.2202 = 9.935 %
Gebundenes Wasser . 9.935 — 2.407 . . . . . 7.528 „
Gangart u. Kieselsäure 3.0006 g. Gl.-Rückstd. 0.1063 3.542 „
Kohlensäure . . . 0.9355 verl. 0.0467 . . . 4.992 „
Schwefel . 1.0020 mit $KClO_3$ u. Na_2CO_3 geschmolzen
gaben $BaSO_4$ 0.3478 . 34.710 %
1.0055 mit Salzsäure gelöst
gaben $BaSO_4$ 0.0166 . 1.153 „
$BaSO_4$ für S . 33.557 % 4.609 „
Schwefelsäure . $BaSO_4$ 1.153 % . . . . . 0.396 „
Lösung . 3.0006 : 300 cc.
Kupfer 200 cc gab. Cu_2S 0.6185; 100 Erz g. 30.918 24.688 „
Eisenoxyd 200 cc gab. Niederschl., in Schwefelsäure gelöst, zu 300 cc; 50 cc reduc. bed. $^1/_{10}$ n. Ch.-L. 4.8 cc; 100 Erz bed. 5758.8 cc 46.072 „
Thonerde . 200 cc = 1.3336 gab. 0.6413 . 48.088
ab Fe_2O_3 . . 46.072 2.016 „
Manganoxydul-Oxyd 200 cc gab. Mn_3O_4 0.0008 . 0.040 „
Zinkoxyd 200 cc gab. ZnO 0.0103 . . . . . 0.514 „
Cobalt 200 cc gab. $CoSO_4$ unwägbar.
Kalk 200 cc gab. C_2CaO_4, titr. m. $^1/_{10}$ Ch.-L. 3.65 cc
100 Erz bed. 182.4 cc . . . . 0.511 „
Magnesia 200 cc gab. $Mg_2P_2O_7$ 0.0453 = 2.264 % 0.816 „

Sauerstoff zur Oxydation des Kupferoxyduls:
2.4095 zu 300 cc; 25 cc bed. 2.9 cc $^1/_{10}$ Ch.-L.; 100 Erz bed. 1444 . . . . . 1.1552 Sauerstoff
Kupfer 200 cc gab. Cu_2S 0.4214 = 26.234 % 20.948

Eisen 200 cc gab. Niederschl. in Schwefelsäure gel. zu 300 cc; 50 cc red., zu 200 cc; 50 cc bed. 3.2 cc Ch.-L. $^1/_{10}$,
100 Erz bed. 4781 . . . . . 26.774
Fe_2O_3 . . 38.248

Bei der geringen Menge von Manganoxydul-Oxyd wurde dies wie gefunden in Rechnung gesetzt. Die in dem Erze enthaltene Kupfer-Eisen-Schwefel-Verbindung wurde durch Salzsäure leicht zersetzt unter Abscheidung eines Theiles des Schwefels, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff; während aus dem fein gepulverten Minerale Schwefelkohlenstoff nichts extrahirte, zog derselbe aus dem Rückstande des mit verdünnter Salzsäure behandelten reichlich Schwefel aus.

In Trockensubstanz, berechnet:

Gebundenes Wasser . . .	7.714
Gangart u. Kieselsäure . .	3.629
Kohlensäure	5.115
Schwefelsäure	0.406
Thonerde	2.065
Manganoxyduloxyd . . .	0.040
Zinkoxyd	0.526
Kalk	0.523
Magnesia	0.836
Kupferoxydul	10.565
Kupferoxyd	15.135
Eisenoxyd	39.193
Kupfer	3.832
Eisen	5.611
Schwefel	4.723
	99.913

Spuren von Cobalt.

Kupfer, Schwefel und Eisen, soweit sie zu einer Verbindung mit einander vereinigt sind, geben auf 100 berechnet

Kupfer . . . 27.06
Eisen . . . 39.60
Schwefel . . 33.34

und nach Atomzahlen die Formel:

$CuFe_2S_3$ (RS, Cu : Fe = 1 : 2) = CuS + 2 FeS.

Krystallinisches Roth-Kupfererz, Cumaragua-Mine.

Schweres Erz, auf dem Bruche glänzend, bleifarben matt oder röthlich glänzend, je nach dem Reflexionswinkel, meist blättrigen Gefüges, stellenweise körnig krystallinisch, sehr stark gemischt mit meist grünem, in zarten Nadeln krystallisirten, spärlicher mit blauem basisch kohlensaurem Kupfer, auf dem Bruche manchmal schwarze Stellen von Kupferoxyd zeigend; spröde, Pulver hellbraun.

Mit Salzsäure die Flamme wie die vorhergehenden Erze färbend; giebt im Glaskügelchen erhitzt Wasser und Kohlensäure; Rückstand schwarz, im Glase gelbgrün eingebrannt; schmilzt im Kohlengrübchen vor dem Löthrohr zu einer magnetischen, dunkelgrauschwarzen Kugel, die ein dichtes Korn von metallischem Kupfer enthält; geringen heiss gelblichen, erkaltet weissen Beschlag gebend.

Specifisches Gewicht 3.7744.

Hygroskop. Wasser . . 1.4345 verl. 0.0158 . . 1.101 %
Gesammt. Wasser . 5.0331 gab. 0.3945 . 7.838 %
Gebundenes Wasser . . 7.838 — 1.101 . . . 6.737 „
Gangart u. Kieselsäure: 3.0024 g. Gl.-Rückstd. 0.0879 2.927 „
Kohlensäure . . . 0.9328 verl. 0.0673 . . . 7.216 „

Lösung: 3.0024 : 300 cc
Schwefelsäure: 50 cc = 0.5004 g. $BaSO_4$ 0.0198 = 3.956 %
(Controle: 1.0010 mit $KClO_3$ u. Na_2CO_3 geschmolzen gab. $BaSO_4$ 0.0396 . . 3.956 % 1.358 „
Kupfer: 100 cc = 1.0008 g. Cu_2S 0.6832 = 68.265 % 54.509 „
Eisenoxyd: 100 cc = 1.0008 g. Fe_2O_3 0.1407 . . 14.058 „
Kalk: 100 cc = 1.0008 g. C_2CaO_4, titr. mit $^1/_{10}$ n. Ch.-L. 1.05 cc; 100 Erz bed. 104.9 cc. 0.294 „
Magnesia 100 cc = 1.0008 g. $Mg_2P_2O_7$ 0.0139 = 1.388 % 0.500 „

Sauerstoff zur Oxydation des Kupferoxyduls:
1.9570 : 250 cc; 25 cc bed. Ch.-L. $^1/_{10}$ n. 6.1 cc; 100 Erz 3116 cc . . . . . 2.493 Sauerstoff
Kupfer 150 cc = 1.1742 g. Cu_2S 0.8011 = 68.224 54.476
Chlor: 1.4345 in Salpetersäure gelöst gab.
AgCl 0.0100 = 0.697 % . . . 0.172

Spuren von Phosphorsäure, Arsen und Zink.

In Trockensubstanz, berechnet:

Gebundenes Wasser . . .	6.812
Gangart und Kieselsäure .	2.959
Kohlensäure	7.296
Schwefelsäure	1.373
Chlor	0.173
Kupferoxydul	22.499
Kupferoxyd	44.009
Eisenoxyd	14.215
Kalk	0.297
Magnesia	0.506
	100.139

Krystallinisches Roth-Kupfererz, Titiara-Mine,

in den wenigen vorgefundenen Stücken sehr ähnlich dem der Cumaragua-Mine, doch derber, namentlich das grüne Carbonat; mit mehr Gangart; sehr spärlich Körnchen von metallischem Kupfer eingesprengt; Pulver dunkelgrau.

Färbt mit Salzsäure befeuchtet die Flamme wie die vorhergehenden Erze; im Glaskügelchen erhitzt giebt es Wasser und Kohlensäure; Rückstand schwarz, im Glase roth kupferfarben eingebrannt; im Kohlegrübchen vor dem Löthrohr sehr schwer schmelzbares, aussen dunkelgraues, glänzendes, nicht magnetisches Korn, das beinah nur aus Kupfer besteht.

Specifisches Gewicht 3.5701.

Hygroskop. Wasser .	2.0220 verl. 0.0184 . . .	0.910 %	
Gesammt. Wasser . .	1.4008 gab. 0.0952 . 6.796 %		
Gebundenes Wasser .	6.796 — 0.910	5.886	„
Gangart u. Kieselsäure	3.0027 g. Gl.-Rückstd. 0.3741	12.458	„
Kohlensäure	1.0588 verl. 0.1136 . . .	10.729	„

Lösung: 3.0027 : 300 cc

Schwefelsäur.	100 cc = 1.0009 g. $BaSO_4$ 0.0166 = 1.158 %	0.397	„
Kupfer	„ „ „ Cu_2S 0.6807 = 68.008	„ 54.303	„
Eisenoxyd	„ „ „ Fe_2O_3 0.0193 . . .	1.928	„
Kalk	„ „ „ C_2CaO_4, titr. m. Ch.-L. $^1/_{10}$ n. 1.05 cc; 100 Erz bed. 104.9 . . .	0.294	„
Magnesia	100 cc = 1.0009 g. $Mg_2P_2O_7$ 0.0179 = 1.788 %	0.644	„

Sauerstoff zur Oxydation des Kupferoxyduls:
1.5637 : 300 cc; 25 cc bed. 2.0 cc Ch.-L.
$^1/_{10}$ n., 100 Erz bed. 1535 . . 1.228 Sauerstoff.
Kupfer 150 cc = 0.78185 g. Cu_2S 0.5299 = 67.774 % 54.117 %
Spuren von Arsen, Zink und Chlor.

Die Differenz der Kupferbestimmungen wurde auf metallisches Kupfer berechnet.

In Trockensubstanz, berechnet:

Gebundenes Wasser . .	5.940
Gangart und Kieselsäure .	12.572
Kohlensäure	10.828
Schwefelsäure	0.401
Eisenoxyd	1.946
Kupfer	0.188
Kupferoxydul	11.059
Kupferoxyd	56.096
Kalk	0.298
Magnesia	0.649
	99.977

Das Erz ist nach der Analyse Kupferoxydul, basisch kohlensaures und kieselsaures Kupfer.

In der Cumaragua-Mine fand sich noch ein Mineral, das in sehr viel Gangart und viel hell rostfarbenem Eisenoxyd schöne blaue Krystalle, die unter der Loupe deutliche spiegelnde Flächen zeigten, und grüne Krystalle enthielt, die meist wie im Rothkupfererz nadelförmig waren; oder die blaue Kupferverbindung erschien derb und sass dem deutlich krystallisirten Quarz auf, oder war von schiefrigem Gestein eingeschlossen. Dies Mineral erschien nicht als ein besonderes Erz, sondern als ein Gemisch des zum Theil verwitterten Felsens mit den Producten der Oxydation des Kupferoxyduls, oder in letzter Instanz des Schwefelkupfers; es rührt wahrscheinlich von den Stellen her, wo das Erz mit dem Gestein grenzt. Da überdies die gesammelten Proben eine sehr grosse Verschiedenheit zeigten, so wurde eine Analyse nicht vorgenommen, sondern die Stücke be-

nützt, um die blauen Krystalle möglichst gut und rein herauszusuchen und ihre Zusammensetzung zu bestimmen; die untersuchten grünen Krystalle sind aus dem dichten Rothkupfererz der Cumaragua-Mine ausgelesen.

Blaue Krystalle, Cumaragua-Mine

über Schwefelsäure getrocknet.

Gesammt-Glüh-Verlust	0.6236 verl. 0.1571 . . .	25.192 %
Kohlensäure	0.6940 verl. 0.1078 . .	15.533 %
Gangart . .	0.6940 gaben Rückstd. bei 100° getr. 0.1968	28.357 %
	geglüht 0.1712	24.668 „
Kupferoxyd	0.6940 g. Cu_2S 0.3334 ($Cu_2S = 2CuO$)	48.040 „
Eisenoxyd .	„ „ Fe_2O_3 0.0139	2.002 „
Kalk . . .	„ „ C_2CaO_4, titr. m. $^1/_{100}$ n. Ch.-L. 0.7cc; 100bed. 100.8cc	0.028 „
Magnesia .	„ „ $Mg_2P_2O_7$ unwägbar.	
		99.930 „

Der Gesammt-Glüh-Verlust besteht aus

Kohlensäure	15.533
dem Wasser des bei 100° getr. Rückstandes	3.689
Rest für gebundenes Wasser	5.970
	25.192

Die Zusammensetzung ist demnach:

Kupferoxyd . . .	48.040
Kohlensäure . . .	15.533
Gebund. Wasser . .	5.970
Gangart (bei 100°) .	28.357
Eisenoxyd	2.002
Kalk	0.028
	99.930

Die Verbindungs-Gewichts-Verhältnisse von Kupferoxyd, Kohlensäure und Wasser sind:

Kupferoxyd . .	6.05 . .	5
Kohlensäure . .	3.53 . .	3
Wasser	3.30 . .	2.7

Wahrscheinlich gehört ein kleiner Theil des Wassers dem in Lösung gegangenen Eisenoxyd an; möglicherweise war auch noch, trotz des Trocknens über Schwefelsäure, etwas der Gangart zukommende hygroskopische Feuchtigkeit in dem Pulver vorhanden.

Aus den Molecular-Gewichten des Kupferoxyds und der Kohlensäure allein calculirt, ergiebt sich die Formel $5\ CuO\ .\ 3\ CO_2\ .\ 2\ H_2O = 3\ CuCO_3\ .\ 2\ H_2CuO_2$, also $^2/_3$ basisch kohlensaures Kupfer.

Diese Verbindung, die in kleinen, wohlausgebildeten Krystallen vorkommt, scheint bisher in Kupfererzen noch nicht gefunden zu sein; sie bietet insofern besonderes Interesse, als sie zwischen den beiden bekannten Kupfercarbonaten, dem Malachit und dem Lasur, steht.

Grüne Krystalle,

wie bei den einzelnen Erzen erwähnt, in sämmtlichen Rothkupfererzen vorkommend, vorzugsweise in den krystallinischen der Titiara- und Cumaragua-Mine.

Ueber Schwefelsäure getrocknet.

Gesammt-Glüh-Verlust	0.3654	verl. 0.0985 . . .	26.956 %
Kohlensäure	0.4664	= 0.0841	(18.031) „
Gangart	0.4664	gab Rückstand bei 100° getr.	
	0.0232	. . . . .	4.974 %
	Glüh-Rückstd.	0.0206 . . .	4.417 „ 4.417 „
	Daher Wasser im Rückstd.		0.557 „
Kupferoxyd	0.3654	gab Cu_2S 0.2480	67.870 „
Eisenoxyd	0.4664	„ Fe_2O_3 0.0033	0.707 „
Kalk . . .	„	„ C_2CaO_4, titr. mit $^1/_{100}$ Ch.-L. 0.55 cc	
		100 bed. 117 cc . . .	0.033 „
Magnesia . .	„	„ $Mg_2P_2O_7$ unwägbar.	
			99.983 „

Der Gesammt-Glüh-Verlust ist:

Kohlensäure	18.031
Wasser der Gangart	0.557
Rest für sonst gebundenes Wasser .	8.368
	26.956

Die Zusammensetzung der grünen Krystalle demnach:

	gefunden		nach Molecular-Gewichten	
Kupferoxyd .	67.870	8.54	17	$17\,CuO.8CO_2.9H_2O$
Kohlensäure .	18.031	4.09	8	
Wasser . . .	8.368	4.50	9	

also jedenfalls, da etwas Kupfer und etwas Wasser aus einem in Salpetersäure löslichen Silicat herrühren können:

$$CuCO_3 . Cu(HO)_2$$

einfach basisch kohlensaures Kupfer, dem Malachit gleich zusammengesetzt und mit diesem auch im Aussehen übereinstimmend.

Die Bestimmungen des Gewichts-Verlustes der Kiese im Wasserstoffstrome erfordern noch einige Bemerkungen.

Ausgeführt wurden sie durch Glühen zunächst über dem Bunsen'schen Brenner, dann längere Zeit und wiederholt mittelst der Gebläselampe mit erhitzter Luft bis zur Erreichung constanten Gewichtes. Eine Reduction zu metallischem Kupfer wurde dabei nie wahrgenommen.

Darauf wurde dem Glüh-Rückstande überschüssiger Schwefel zugemischt, das Glühen im Wasserstoffstrome wiederholt und die Gewichtszunahme constatirt.

Bei den vorliegenden Erzen giebt der direct gefundene Gewichts-Verlust nicht den wirklichen Verlust an Schwefel an, da der gelbe Kupferkies Kohlensäure, der schwarze gebundenes Wasser enthält, beide aber noch wechselnde Mengen von oxydirten Metallen führen.

Unter der Annahme, dass durch den in den Kiesen enthaltenen, beim Glühen fortgehenden Schwefel Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kupferoxydul zu einfach Schwefeleisen und

Halbschwefelkupfer sich umsetzen, berechnet sich der wirkliche Verlust an Schwefel

für gelben Kupferkies, Probe 2:

Direct gefunden	17.137
Differenz des Gewichtes von Sauerstoff u. Schwefel 10.192 FeO u. 12.406 FeS, zu wenig .	2.265
	19.402
Ab für Kohlensäure	2.881
Verlust an Schwefel	16.521

es bleiben demnach mit einander verbunden:

		nach Atomgewichten
Kupfer	19.114	3.01
Eisen	28.522	5.09
Schwefel (35.640 — 16.521)	19.119	5.97

entsprechend $Cu_3Fe_5S_6 = R_4S_3$, $Cu : Fe = 3 : 5$.

Es ist also $Cu_3Fe_5S_{10}$ übergegangen in $Cu_3Fe_5S_6 + S_4$.

Zieht man den in dem Erze enthaltenen Eisenkies in Rechnung, derart, dass man diesen beim Glühen im Wasserstoffstrome in Einfach-Schwefeleisen*) übergegangen betrachtet, so ergiebt sich

$(Cu_3Fe_5S_{10} =) 3\,CuS + 3\,FeS + 2\,FeS_2 = S_4 + Cu_3Fe_3S_4 + 2\,FeS.$

Die geglühte Kupferkies-Verbindung entspricht also der Formel:

$$Cu_3Fe_3S_4 = R_6S_4, \quad Cu : Fe = 1 : 1$$

Bei dem nachherigen Glühen mit überschüssigem Schwefel im Wasserstoffstrome betrug die Zunahme 2.835%, d. i. nach Atomzahlen

Kupfer . . .	3.01
Eisen	5.09
Schwefel . .	6.86(6.5)

gleich der Formel $Cu_6Fe_{10}S_{13} = 3\,Cu_2S + 10\,FeS$.

*) Bredberg nimmt die Bildung von Einfach-Schwefeleisen an; Rammelsberg hat die von Magnetkies Fe_8S_9—$Fe_{11}S_{12}$ gefunden (Rammelsberg's Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl. 58), was für vorstehende Berechnung keine erwähnenswerthe Differenzen der Zahlen ergiebt.

Beim schwarzen Kupferkiese, Probe 2, ergiebt sich:

Direct gefundener Glüh-Verlust	11.245 %
Differenz für FeO 10.745, Fe_2O_3 6.026 u. Cu_2O 6.468 gegen Cu_2S u. FeS, zu wenig . . .	3.710 „
	14.955 „
ab: gebundenes Wasser	1.695 „
wirklicher Verlust an Schwefel	13.260 „

Es bleiben demnach in der geglühten Verbindung:

		nach Atomzahlen
Kupfer	32.670	5.14
Eisen	13.795	2.46
Schwefel (26.438 — 13.260)	13.178	4.10

entsprechend der Formel $Cu_{10}Fe_5S_{8(7\cdot5)} = R_2S$, Cu : Fe = 2 : 1.

Mit überschüssigem Schwefel wurden aufgenommen 2.799 % und das Verhältniss ist dann:

Kupfer . .	5.14
Eisen . . .	2.46
Schwefel . .	4.98

$\Big\}\ Cu_{10}Fe_5S_{10} = 5\,Cu_2S + 5\,FeS.$

Da das Glühen im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewicht fortgesetzt wurde und eine Reduction des Kupferoxyduls zu Kupfer dabei nie wahrzunehmen war, so bin ich der Ansicht, dass vorstehend ausgeführte Berechnungsweise die richtige ist, die Oxydationsstufen des Eisens und Kupfers zunächst als in Schwefeleisen und Halbschwefelkupfer übergeführt zu betrachten sind, der so ermittelte Verlust an Schwefel auf die Kupfer-Eisen-Schwefel-Verbindung zu beziehen ist. Es wäre demnach anzunehmen, dass die so resultirenden Formeln der in Wasserstoff geglühten Verbindungen im Zusammenhange stehen mit der Constitution der ursprünglichen Verbindungen; es führt wenigstens die Verrechnung zu ganz bestimmten einfachen Formeln, während bei der Annahme der Reduction der Oxyde zu metallischem Eisen oder Kupfer die berechneten Zahlen Aufstellung von Formeln nicht gestatten.

Diese Anschauungsweise ist demnach abweichend von derjenigen Rammelsberg's, der (Handb. d. Min.-Ch., 2. Aufl. 70) annimmt, dass Kupferkies beim Glühen im Wasserstoffstrome

zu Halbschwefelkupfer und Einfach-Schwefeleisen reducirt wird und Glüh-Verluste, die dieser Berechnung nicht entsprechen, sondern höher gefunden werden, der Gegenwart von Eisenkies zuschreibt.

Bei dem Vergleich der Analysen zunächst der Kiese der Aroa-Mine ergiebt sich, dass das Hauptlager der gelbe Kupferkies ist, durch dessen partielle Oxydation einerseits der schwarze Kupferkies entstanden ist; diese Oxydation betraf zunächst den dem gelben Erze angehörenden Eisenkies, ergriff aber auch einen Theil des Einfach-Schwefeleisens; denn während in dem gelben gleiche Molecüle Schwefeleisen und Schwefelkupfer sich vorfinden, ist in dem schwarzen das Verhältniss des ersteren zum letzteren heruntergedrückt auf 5 : 3, resp. 2 : 1.

Es scheint in dem schwarzen Kupferkiese das Product eines natürlichen Röstprocesses vorzuliegen, der dem zur Erzeugung der Rohsteine in der hüttenmännischen Aufarbeitung der Kupferkiese, wenigstens in seinen Resultaten, analog ist; denn die Zusammensetzung des Erzes von S^a. Barbara entspricht der der ersten, beim Rösten von Kupferkiesen fallenden angereicherten Producte.

Andererseits entstanden bei reichlicherem Luftzutritt die Roth-Kupfererze, in denen der Schwefel vollständig oxydirt und bis auf Spuren von Schwefelsäure entfernt, das Eisen ebenfalls oxydirt ist und nur als Eisenoxyd auftritt, während das Kupfer mit Sauerstoff zu Oxydul und Oxyd verbunden ist, letzteres mit nicht unbeträchtlichen Mengen von Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser zu basischem Carbonat und Silicat. Das derbe Cumaragua-Rothkupfererz bildet mit dem darin vorkommenden Kupferkies einen Beleg und ein Uebergangs-Beispiel dieser natürlichen Röstprocesse.

Diese Umsetzung der Schwefelverbindungen zu oxydischen Erzen muss unter sehr energischer Einwirkung auf das das Erz einschliessende primäre Gestein und unter Theilnahme der Bestandtheile des Letzteren an der Bildung der Roth-Kupfererze und bei Gegenwart von Wasser vor sich gegangen sein; denn abgesehen von dem reichen Gehalte dieser

an Gangart und Kieselsäure, ist es bemerkenswerth, dass das Gestein, in dem sie vorkommen, vollständig verändert ist und eine lockere, bröckliche Masse von schiefrig abblätternder Erde bildet, die vorzugsweise aus Thon und Eisenoxyd besteht, und deren geringe Cohärenz das Verschütten der Stollen von Cumaragua und Titiara und des oberen Luftstollens in der Aroa-Mine veranlasst hat.

In den krystallinischen Rothkupfererzen ist die Oxydation noch weiter vorgeschritten; die Menge des Kupferoxydes überwiegt in ihnen ganz bedeutend die des Oxyduls.

Vergleicht man die Erze der verschiedenen Minen mit einander, so ist aus ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung ersichtlich, dass sie zusammengehören und die oxydischen durch den gleichen Process aus demselben schwefelhaltigen Materiale entstanden sein müssen. Nicht blos das Vorkommen derselben, das Kupfer und Eisen begleitenden Metalle, Cobalt, Zink und Mangan, und das Fehlen anderer, Kupfererze sonst begleitender, sondern besonders die sehr annähernd gleiche quantitative Zusammensetzung, das Verhältniss von Kupfer und Eisen zu den in geringerer Menge vorkommenden Kalk, Magnesia und Schwefelsäure, lassen darauf schliessen, dass diese Erze Einem ungeheuren Deposit von Kupferverbindungen angehören, ein Kupfererzgebirge, eingeschlossen von zum Theil zersetztem primären Gestein, sind. Diese Ansicht muss noch verstärkt werden durch die Wahrnehmung, dass die Minen dieser Erze von gleicher Zusammensetzung und gleicher, äusserer Beschaffenheit in derselben Richtung, von der Cumaragua- nach der Aroa-Mine, Südost nach Nordwest liegen, und dass über die letztere hinaus Anzeichen früherer Cultur getroffen werden, die auf Bergbau schliessen lassen.

Es ist daher wohl ausser Zweifel, dass in der Cumaragua- und Titiara-Mine unter dem Rothkupfererz Kupferkies, in der Aroa-Mine über dem dichten Rothkupfererz reicheres krystallinisches vorkommt; dass die jetzt bekannten Minen demselben unterirdischen Kupfererzgebirge angehören, und dass dieses sich über die bekannten Fundorte hinaus noch weiter erstreckt.